

カルシウムシアナミドよりシアン化物の合成

佐藤 誠・藤沢 忠・佐藤 仁

工学部応用化学科

緒 言

最近アクリルニトリル系の合成繊維，合成樹脂を始め，日光堅牢度の高い染料，染料中間体，医薬品等の製造原料として青酸の需要が急増したために，安価な製造法が各方面で要求され，各種の方法が考案されまた研究が進められている。これらの中には実際に工業的に実施されているものもあるが，何れも原料が高価であったり，或は生産工程が複雑である等の難点があるものが多い。

然るにシアン化カルシウムは石灰窒素より簡単に製造できる利点があり，古くから多くの研究者によって研究が行われたが，工業的に実施された例は少ないようである。そこで著者らは純粋のカルシウムシアナミドを用い，シアン化物生成の反応に対する諸元を明らかにし，市販石灰窒素よりシアン化物を製造する場合の基礎条件を求めるために本研究を行った。

1. 純カルシウムシアナミドの製造

1.1 緒言

現在工業的に一般に行われているカーバイドに窒素を吸収させて製造するいわゆる市販石灰窒素は，純度が約 60～65 % 程度のもので，同時に生成含有されている黒鉛等によって黒灰色をおびており，又酸化カルシウムその他の不純物も多く，従ってこの方法で純カルシウムシアナミドを製造することはできない。

文献によれば，純カルシウムシアナミドの合成的製造法としては，次に掲げる各種の方法があげられる。

1) アンモニアを原料とする方法

炭酸カルシウムにアンモニアを作用させて，カルシウムシアナミドを合成する方法は，次式に示すとおり，カルシウムシアナミドからアンモニアを生成する反応の逆反応によるものと考えることができる。即ち



この際炭酸カルシウムの分解を防止するために，アンモニアに二酸化炭素を混合し，或はアンモニアの分解を防止するために一酸化炭素を混合して反応させる等多数の特許並びに研究発表がある。¹⁾

たとえば永井らは，(1.1) 式の反応は (1.1') 式に示すような吸熱反応であり，反応を右の方向に進めるためには高温に加熱する必要があること，しかもカルシウムシアナミド

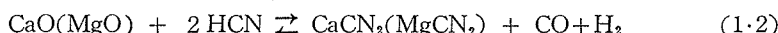


の分解速度は、生成速度より 9～13 倍はやいことを見出した。さらに(1・1)式の反応を進めるために、二酸化炭素の添加、水蒸気の除去、アンモニアの分解抑制等を考慮すると、カルシウムシアナミドの合成ができることを見出し、アンモニアに二酸化炭素を 2.5～10.0 % 添加して、900℃ で反応を行い、95～98 % に及ぶ高純度のものを得た。

2) 青酸を原料とする方法

一酸化炭素とアンモニア又はその他の方法により青酸を合成し、酸化カルシウム又は炭酸カルシウムと反応させてカルシウムシアナミドを製造する方法等がこの部類に属す。

たとえば H. Frank²⁾ は (1・2) 式の 平衡について研究を行い、400℃ 以上の温度で



カルシウムシアナミドが生成することを見出した。

又最近 K. A. Shushunov³⁾ は垂直の石英管に炭酸カルシウムをつめ、840～900℃ に加熱して青酸ガスを 3～3.5 時間通じ、僅かに灰色をおびているカルシウムシアナミドを 98 % の収率で得ている。さらにこの灰色のカルシウムシアナミドを、1,000～1,100℃ に 15～30 分加熱して、白色のカルシウムシアナミドを得た。但しこの場合窒素含有量は 1～2 % 低くなるという。

3) ジシアンジアミドを原料とする方法

亀山⁴⁾ はジシアンジアミドと酸化カルシウムとを 950～1,000℃ に、最初空気中で、次いで窒素気流中で数回反応させて、99.3 % に及ぶ高純度のカルシウムシアナミドを得た。最近井上⁵⁾ は酸化カルシウムの代りに炭酸カルシウムを用い、750～800℃ に一回反応させて、純度 99.0% のカルシウムシアナミドが生成することを見出し、亀山の方法を簡素化した。

4) 尿素を原料とする方法

Emich⁶⁾ は尿素 1 部と酸化カルシウム 4 部との混合物より理論数の 78 % の収率で、又最近 Walter⁷⁾ は尿素 450 部、酸化カルシウム 200 部、無水塩化カルシウム 68 部の混合物を 50～70 分、1,500～1,700 °F に加熱し、46 % の収率で白色のカルシウムシアナミドを得た。

上記のとおり純カルシウムシアナミドを製造する方法としては種々の方法があるが、実験室的に製造するには装置並びに取扱う原料等より、3) 又は 4) の方法が最も簡単、容易であると考えられるので、ジシアンジアミド、尿素、メラミンと酸化カルシウム又は炭酸カルシウムとを反応させて、反応条件並びに反応機構等を明らかにする目的で本研究を行った。

1.2 実 験

1.2.1 試料の調製

A. 炭酸カルシウム 市販一級塩化カルシウム (2 水塩) と炭酸アンモニアとをアンモニアアルカリ性の下で反応させ、生成する炭酸カルシウムの沈殿を塩素イオンがなくなる迄洗浄後ろ過し、110℃ に保った電気定温乾燥器中で十分に乾燥させたものを用いた。

B. 酸化カルシウム 上記のようにして得た炭酸カルシウムを磁製坩堝中で、900℃ に 40 分間煅焼して用いた。

C. ジシアンジアミド、メラミン 何れも日本カーバイド工業 KK より寄贈を受けたものを水より 3 回再結晶して使用した。

なお以上の各原料は何れも不必要に空気と接触させぬように共栓瓶中に入れ、塩化カルシウムを入れたデシケーター中に保存した。

1.2.2 分析法

反応生成物中のシアン化物の含有量は既報⁸⁾ のとおり、硝酸銀溶液を用いて電圧滴定法により定量を行った。なおシアン酸塩は硝酸コバルト水溶液、シアン化物はアルカリ性ピクリン酸溶液を用いて呈色反応により検出を行った。

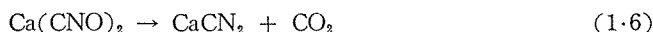
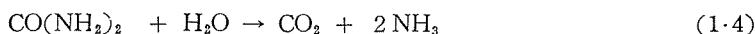
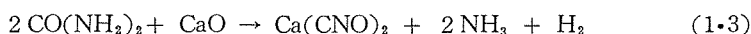
1.3 実験法

反応は何れも内容 15 ml の磁製坩堝中で行った。即ち坩堝に各種配合割合の原料を、反応中なるべく空気と接触させないように軽くたたきながらできるだけ緻密に充填した後蓋をし、所定温度に保った電気炉中に投入して急激に加熱を行った。所定時間反応させた後坩堝を電気炉中から取出し急冷した。反応生成物は粉碎して試料とした。

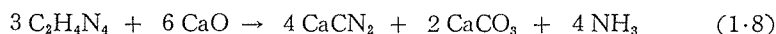
1.4 実験結果と考察

1.4.1 ジシアンジアミドと酸化カルシウム

ジシアンジアミドと酸化カルシウムとよりカルシウムシアナミドを製造する研究は、すでに古くは Emich⁹⁾, Drechsel らにより、その後亀山⁴⁾ によって行われている。Emich は種々の炭酸のアミド酸及びその誘導体と水酸化アルカリ又は酸化カルシウムとの反応について研究を行い、水酸化アルカリの場合にはシアン酸塩を、酸化カルシウムの場合にはカルシウムシアナミドを生成することを見出した。一方 Drechsel はカルバミン酸のカルシウム塩又は他のアルカリ土金属塩を加熱すると相当する金属のシアナミド塩が生成することを見出し、さらにその後メラム、メラミン又はジシアンジアミドを生石灰と混合、加熱してカルシウムシアナミドを得た。また亀山は、尿素又はジシアンジアミドと酸化カルシウムとよりカルシウムシアナミドの製造を行い、尿素と酸化カルシウムとの反応は次のように進むものと考えた。この場合反応生成物中のカルシウムシアナミドの含有量は一般



に低い。その理由として亀山は (1.4)~(1.7) 式に示されるとおり、尿素の 1/3 のみがシアナミドとして回収され、2/3 はアンモニアとして損失し、さらに理論的にシアナミドの 1 分子は 2 分子の炭酸カルシウムを伴うためであることを明らかにした。一方ジシアンジアミドと酸化カルシウムとの場合には、Emich の炭酸のアミド酸と酸化カルシウムとの反応の一般式を適用して、(1.8) 式に従って反応が進むものと考えた。即ち (1.8) 式に従えばジシアンジアミドの窒素の 2/3 がシアナミドとして回収でき、しかも (1.8) 式のよう



な混合物を用いると、生成物中のカルシウムの 2/3 がシアナミド塩として存在する事になり、尿素を用いた場合よりも有利であると考え、種々実験を行った結果、ジシアンジアミドと酸化カルシウムをよく乾燥した後各々 1 部宛混和し、900~1,000℃ に 10 分又はそれ以内加熱し、生成物にさらにその 1/2 部のジシアンジアミドを混和して、2 回前と同様に

加熱，さらに窒素気流中で同様混合物を2回又はそれ以上加熱して，純度 99.33 %に及ぶ純カルシウムシアナミドを得ている。

然るにジシアンジアミドと酸化カルシウムとの反応は複雑であり，(1・8) 式のような単一反応とは考え難いが，亀山も指摘しているとおり，反応生成物中には常に炭酸カルシウムが存在する。従って加熱温度は炭酸カルシウムの解離圧の大きい 900°C 以上にすべきであると考えられる。そこで反応温度を 950°C とし，この温度に 10 分間加熱した。その結果を表 1・1 に示す。

表 1・1 ジシアンジアミドと酸化カルシウム

加熱回数	カルシウムシアナミド の 純 度 (%)	配 合 割 合
1	69.26	同 量 宛
2	91.81	"
3	96.86	生成物の半量のジシアンジアミド
4	97.56	"
5	99.83	"

表 1・1 に示したとおり5回の加熱により，純度 99.83 %に及ぶ純粋なカルシウムシアナミドを得ることができた。

前述のとおり亀山は酸化カルシウムとジシアンジアミドとを最初同量宛，次いで第2回目以後は生成物の半量を加えて反覆加熱し，純度の高いカルシウムシアナミドを得ている。今比較のために亀山の結果を表 1・2 に示す。

表 1・2 ジシアンジアミドと酸化カルシウム(亀山)

加熱回数	カルシウムシアナミド 純 度 (%)	加 熱 法
1	52.95	空 気 中 で 加 熱
2	76.65	"
3	86.30	"
4	88.31	"
5	89.23	"
6	89.91	"

表 1・2 より明らかなとおり空気中で加熱した場合には，第3回以後の加熱を続けてもカルシウムシアナミドの純度は余りあがらない。この原因はジシアンジアミドが空気中で燃焼するためであると推定し，亀山は空気中で加熱して得たカルシウムシアナミドを原料とし，これに半量宛のジシアンジアミドを混和して窒素気流中で加熱を行った結果，著るしく純度が改善されることを見出した。その結果を表 1・3 に示す。

表 1.3 ジシアンジアミドと酸化カルシウム(亀山)

加熱回数	カルシウムシアナミド 純度 (%)	加熱方法
原試料	87.56	
1	93.63	窒素気流中で加熱
2	94.45	〃
3	95.76	〃
4	98.49	〃

今亀山の得た表 1.2, 表 1.3 の結果を著者らの得た表 1.1 の結果と比較すると, 著者らの方法で得られるカルシウムシアナミドの方が遙かに純度が高いことがわかる。この理由は第 1 回の加熱によって生成するカルシウムシアナミド中には, なお相当量の未反応の酸化カルシウムが含有されているので, 第 2 回目の加熱の場合にも生成物と同量のジシアンジアミドを加えて加熱を行ったことによるものと考えることができる。また反応温度は前述の理由に従って 950 °C を選んだが, この温度では炭酸カルシウムは酸化カルシウムに変化し, 副生する二酸化炭素とジシアンジアミドの熱分解によって生成するアンモニアが残存する炭酸カルシウムに作用し, (1.1) 式によりカルシウムシアナミドを生成することも考えられる。然るに(1.1)式の反応は可逆反応で, 700~800 °C においては逆反応の速度はシアナミド生成の速度よりも約 13 倍大きいといわれるが, 二酸化炭素が存在する場合には逆反応を抑制してシアナミド生成の反応を有利に行わせることになる。従ってこれらがあいまって反応生成物中のカルシウムシアナミドの含有量を高めたものといえる。

1.4.2 ジシアンジアミドと炭酸カルシウム

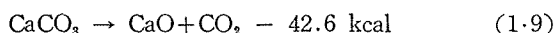
ジシアンジアミドと炭酸カルシウムとより, カルシウムシアナミドを製造する方法は, 著者らとほぼ同じころ井上らによって行われた。即ち井上らは炭酸カルシウムを用いると酸化カルシウムを用いる場合よりも純度の高いカルシウムシアナミドが得られること, 並びに反応温度は炭酸カルシウムの解離直前の温度にした方が得られるカルシウムシアナミドの純度が高いことを見出した。

然るに 1.4.1 の実験結果より, ジシアンジアミドと酸化カルシウムとを加熱して得られる生成物に, さらにジシアンジアミドを加えて加熱を行うと, カルシウムシアナミドの純度が著るしく改善されることがわかる。この理由は前述のとおり (1.5), (1.7) 式により生成する炭酸カルシウムが, ジシアンジアミドの熱分解によって発生するアンモニアと反応をして, (1.1) 式によりカルシウムシアナミドに変化するためと考えられるので, 次に炭酸カルシウムとジシアンジアミドとの反応を行った。得られたカルシウムシアナミドの純度(%)を表 1.4 に示す。

表 1.4 ジシアンジアミドと炭酸カルシウム

温度(°C)	C ₂ H ₄ N ₄ /CaCO ₃ (重量比)								
	1			1.5			2		
	700	800	850	800	850	900	800	850	900
5分	0	9.74	17.45	19.98	27.58	28.60	17.63	25.46	25.34
10 "	27.15	39.17	54.79	45.00	65.83	81.79	44.61	54.30	69.20
15 "	50.43	61.90	67.85	76.21	91.98	92.98	59.41	84.76	90.20
20 "	66.65	67.38	72.28	89.74	95.98	95.98	66.21	87.40	93.30
25 "	68.28	68.58	72.06	92.58	97.16	94.67	67.25	90.99	91.45

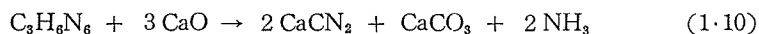
表 1.4 の結果を、酸化カルシウムを用いた表 1.1 の結果と比較すると、単に 1 回の加熱のみで遙かに純度の高いカルシウムシアナミドが得られることがわかる。この理由としては、炭酸カルシウムの解離によって生ずる二酸化炭素と、ジシアンジアミドの熱分解によって発生するアンモニアが炭酸カルシウムと反応して、(1.1) 式に従ってカルシウムシアナミドを生ずること、並びにジシアンジアミドの熱分解は激しい発熱反応であるのに反し、炭酸カルシウムの熱解離は (1.9) 式に示すような吸熱反応であるために反応系の温度上昇が抑制され、従って純度の高いカルシウムシアナミドが得られること等が考えられる。



結局ジシアンジアミドと炭酸カルシウムとの配合比を 1.5 : 1 とし、850~900°C に 20 分間反応させた場合にもっとも純度の高いカルシウムシアナミドが得られる。

1.4.3 メラミンと酸化カルシウム

メラミンと酸化カルシウムとの間にも、ジシアンジアミドと酸化カルシウムとの間の反応と類似の反応が行われるものと考えることができる。即ち



然るにメラミンは安定な窒素化合物であり、従ってジシアンジアミドを用いる場合よりも純度の高いカルシウムシアナミドを容易に製造し得るものと考えることができる。そこで著者らはメラミンと酸化カルシウムとの反応を行った。得られたカルシウムシアナミドの純度(%)を表 1.5 に示す。

表 1.5 メラミンと酸化カルシウム

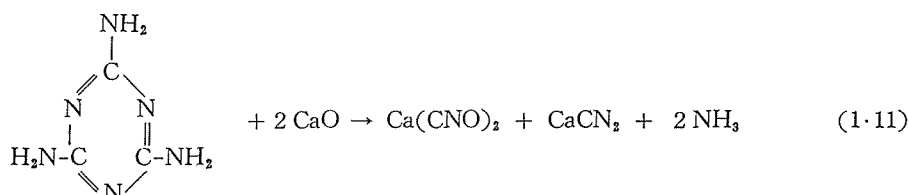
温度(°C)	C ₃ H ₆ N ₆ /CaO(重量比)								
	1			1.5			2		
	850	900	950	850	900	950	850	900	950
5分	48.37	63.77	64.89	45.12	57.16	60.16	67.70	70.31	71.11
10 "	68.83	74.33	74.04	75.20	84.82	85.33	80.69	81.16	77.74
15 "	72.04	73.45	77.61	81.39	84.35	86.02	82.35	82.31	79.39
20 "	73.24	75.75	78.41	83.22	84.09	87.88	82.21	84.14	83.54
25 "	73.21	75.36	77.43	82.24	82.71	87.56	85.49	86.52	85.17

なお硝酸コバルトを用いての呈色反応により、各反応温度において、何れの配合割合の場合にもシアン酸塩の存在が認められた。

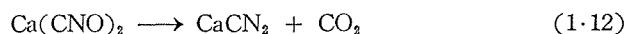
予期したとおりカルシウムシアナミドの純度は、ジシアンジアミドを用いた場合よりも遙かに高くなっていることがわかる。しかもジシアンジアミドを用いた場合よりも、1回の加熱のみで遙かに純度の高いカルシウムシアナミドが得られ、配合比 1.5 : 1 反応温度 950°C、反応時間 20 分で最高純度 (87.88 %) を示す。

さてメラミンと酸化カルシウムとの反応は前述のとおり、(1・10) 式で示される主反応の他に種々複雑な副反応を伴うものと考えられる。たとえばメラミンの熱分解によって生成するメラム、メレン、メロン等と酸化カルシウムとの反応で、これらは何れも安定な窒素化合物であり、ジシアンジアミドを用いる場合よりも、反応時における分解等による損失は少なく、従って得られるカルシウムシアナミドの純度も高くなるものと考えられる。事実ジシアンジアミドを用いた場合には坩堝の蓋にメラミンと思われる昇華生成物を認めた。メラミンがジシアンジアミドの熱分解によって製造されることは古くから知られている。

なお反応生成物中にシアン酸イオンが検出されるのは、おそらく次のような反応によって生成するものと考えられる。即ち



ここに生じたシアン酸カルシウムは、さらに分解してカルシウムシアナミドを生成するものと思われる。



1・4・4 メラミンと炭酸カルシウム

1・4・3 の実験結果より、メラミンと酸化カルシウムとを反応させた場合には、ジシアンジアミドを用いた場合よりも、容易に純度の高いカルシウムシアナミドが得られることを見出したので、次にメラミンと炭酸カルシウムとの反応を行った。得られたカルシウムシアナミドの純度(%)を表 1・6 に示す。

表 1・6 メラミンと炭酸カルシウム

温度(°C)	C ₃ H ₆ N ₆ /CaCO ₃ (重量比)								
	1			1.5			2		
	800	850	900	800	850	900	800	850	900
5分	5.84	12.36	17.61	11.13	10.95	21.92	45.04	29.39	38.00
10 "	23.46	53.18	74.67	45.04	35.30	64.09	54.69	69.57	83.60
15 "	78.02	82.12	85.24	60.71	69.58	86.90	87.12	88.14	93.48
20 "	78.66	89.58	97.74	85.48	85.59	94.62	91.89	92.47	92.98
25 "	88.94	92.45	98.98	98.20	91.07	98.13	89.66	90.76	87.90

表 1・6 の結果よりメラミンと炭酸カルシウムとの場合には、配合比 1 : 1 , 反応時間 25 分, 反応温度 900℃ で, 純度 98.98 % のカルシウムシアナミドが得られることがわかる。

さて表 1・6 の結果と表 1・5 の結果とを比較すれば各反応温度において, 反応時間が短い場合には酸化カルシウムを用いた場合の方が生成するカルシウムシアナミドの純度が高いのに反し, 反応時間が長くなると炭酸カルシウムを用いた場合の方が遙かに高純度のものを得られることがわかる。この点から考えても炭酸カルシウムを用いた場合には, 酸化カルシウムへの熱解離による吸熱反応によって温度の上昇が抑制され, 得られるカルシウムシアナミドの純度が高くなるものと考えることができる。しかも反応温度を 850℃ よりも炭酸カルシウムの解離圧の大きい 900℃ にした場合の方が純度の高いものが得られることもこの事実をうらづけているものといえよう。

1・4・5 尿素と炭酸カルシウム

最初に最適反応温度を決定するために反応時間を15分とし, 反応温度のみをかえた。得られたカルシウムシアナミドの純度(%)を表 1・7 に示す。

表 1・7 尿素と炭酸カルシウム

反応温度 (℃)	(NH ₂) ₂ CO/CaCO ₃ (重量比)		定 性 試 験	
	1	2	CNO ⁻	CN ⁻
600	3.93	5.15	+	-
650	20.34	19.36	+	-
700	22.72	19.36	+	-
750	24.04	19.45	+	-
800	27.32	20.76	+	-
850	31.10	21.25	+	-
900	38.49	21.84	+	-

表 1・7 の結果より明らかなとおり, 尿素と炭酸カルシウムの場合には, 生成するカルシウムシアナミドの純度は低く, 著者らの目的には適合しないのでこれ以上の実験を中止した。なお配合比を 1 : 1 とし, 反応温度を 900℃ とし, 反応時間をかえて行った実験結果でもカルシウムシアナミドの純度は僅かに 40 %前後にすぎず, 余りよい結果は得られなかった。

1・5 結 言

以上純カルシウムシアナミドの合成的製造法に関して検討を行い, 次のとおりの結果を得た。

(1) ジシアンジアミドと酸化カルシウムとよりカルシウムシアナミドを製造する場合に, 反覆して加熱を行えば, 最初の中は純度が著るしく改善されるが, 3回以後になるとそのわりには高くない。

(2) ジシアンジアミドと炭酸カルシウムとを反応させると1回の加熱のみで, 酸化カルシウムを用いた場合よりも遙かに純度の高いカルシウムシアナミドが得られる。最適反応条件は配合比 1.5 : 1, 反応温度 850~900℃, 反応時間 20 分である。

(3) メラミンと酸化カルシウムとよりカルシウムシアナミドを製造すると。ジシアンジアミドを用いた場合よりも遙かに純度の高いものが得られる。最適反応条件は配合比 1.5 : 1, 反応温度 950°C, 反応時間 20 分である。

(4) メラミンと炭酸カルシウムとを反応させると、酸化カルシウムを用いた場合よりも遙かに純度の高いものが得られる。配合比 1 : 1, 反応温度 900°C, 反応時間 25 分が最適である。

(5) 炭酸カルシウムを用いると酸化カルシウムを用いた場合よりも 1 回の加熱のみで、遙かに純度の高いものが得られる。この理由としては炭酸カルシウムの熱解離による吸熱反応が大きく影響を及ぼしているものと推定される。

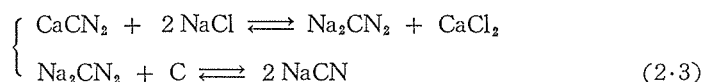
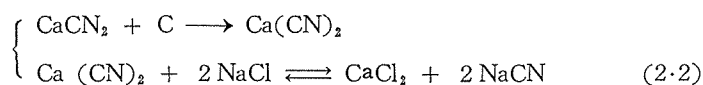
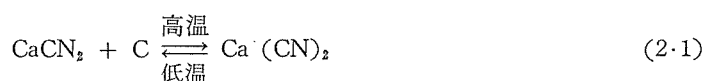
(6) 尿素と炭酸カルシウムとを反応させた場合には、純度の高いものは得られない。

(昭和29年4月, 日化第7年会講演発表)

2. カルシウムシアナミドよりシアン化物の合成

石灰窒素に炭材並びに食塩又は炭酸ナトリウム等の融剤を加えて、高温で反応させるとシアン化物が得られる。この反応は相当古くから研究され、多くの特許、文献に記載されている。

然るに反応機構については未だ十分に明らかにされず、次に掲げる諸説が提出されている。



(2.1) 式では融剤は直接反応にあずからず、融点を低下させると共に平衡を右の方向に進ませる作用をする。従って生成するシアン化物はシアン化カルシウム⁹⁾となる。これに対し (2.2) 式では一旦生成したシアン化カルシウムが融剤の食塩と復分解をして、シアン化ナトリウムに変化すると考えるもので、従って生成するシアン化物は大部分ナトリウム塩となる。¹⁰⁾ 一方 (2.3) 式では生成するシアン化物は (2.2) 式と同様シアン化ナトリウムであるが、中間生成物としてナトリウムシアナミドを考える点が異なる。

このように生成するシアン化物がシアン化カルシウムであるか、又はシアン化ナトリウムであるかについては今日なお議論がわかれている。

そこで本章では、融剤として食塩、炭酸ナトリウム及び塩化カルシウムを用い、純カルシウムシアナミドよりシアン化物生成の反応について検討を行った。

2.1 カルシウムシアナミドと炭素との反応に及ぼす食塩の効果

2.1.1 緒言

市販石灰窒素よりシアン化物の製造は1902年に Erlwein により始めて行われた。その後 Erlwein 法については多くの研究者によって研究が行われて来たが、反応の機構については前述のとおり未だ充分に明らかにされていない。

一方従来の研究は何れも市販石灰窒素を用いて行われており、純カルシウムシアナミドを用いての研究は未だ行われていないようである。

本節では純カルシウムシアナミドと炭素との反応に及ぼす食塩の効果について検討した。

2.1.2 実験

2.1.2.1 試料の調製

A. 塩化ナトリウム 市販の食塩に石灰乳を加えてマグネシウムを除去し、次に塩化バリウムで硫酸根を除去する。過剰の石灰乳、塩化バリウムを炭酸ナトリウムを加えて除去し、稀塩酸で中和、濃縮して析出する結晶を集め、水より3回再結晶をして使用した。純度(99.99%)は硝酸銀溶液を用い、電圧滴定法によって定めた。

B. 炭素 亀山ら¹¹⁾の方法により市販の白砂糖を炭化したもので、炭化法は白砂糖を蒸発皿に入れて下部より加熱し、分解を始めた時点火して揮発分を燃焼させて得たものを使用した。灰分は痕跡である。

C. カルシウムシアナミド 前章で述べた方法により、炭酸カルシウムとジシアンジアミドより製造した純度 97 % 以上のものを用いた。

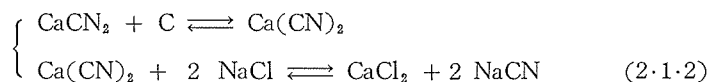
2.1.2.2 実験法

加熱はすべて内容 15 ml の磁製坩堝中で行った。予備実験の結果、加熱方法はシアン化物の収率に大きな影響を与えることを知ったので、予め所定温度に加熱した電気炉中に、種々の割合に配合した原料を入れた坩堝を投入し、急激に加熱を行った。なお空気との接触を絶つためにローゼ坩堝の原理を応用し、耐熱クローム鋼製の蓋をして窒素気流中で加熱を行った。管状電気炉を用いてポート中で反応させると、屢々内容物が溶融、飛散することがあったが、本装置を用いるとそのおそれは全くなく、取扱いもまた便利である。炉に投入する前には窒素気流を通じ、坩堝内の空気を十分に窒素と置換した。

2.1.3 実験結果と考察

2.1.3.1 反応温度及び配合比

石灰窒素よりシアン化物を生成する反応の機構については、(2.1)、(2.2) 及び (2.3) の3式が考えられているが、普通一般には (2.1)、(2.2) の2式が認められている。即ち

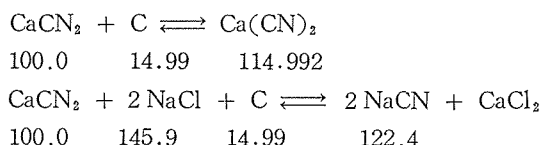


(2.1.1) 式に従えば食塩は単に融剤として働くのみで、反応には直接あずからないことになる。一方 (2.1.2) 式によると食塩も反応にあずかることになり、従ってもしも食塩の使用量が、(2.1.2) 式で求められる理論量より少なければ、生成するシアン化物の一部はシアン化カルシウムとして存在することになる。

然るに両式とも反応は可逆的に行われるので、平衡を右の方向に進ませるためには過剰の食塩を使用する方が有利である。然し一方では反応生成物中のシアン化物の含有量を高くするため、過剰の食塩を使用することは不利である。

なお過剰の炭素を用いると熔融を妨げ不利であることは明らかである。

今(2・1・1), (2・1・2) 両式の各成分の化学量を計算すると次のようになる。



そこで炭素の量を計算量とし、食塩の量並びに反応温度を種々かえて反応を行った。なお反応時間は何れの場合にも所定温度に10分間加熱した。反応が(2・1・1)又は(2・1・2)式によって進むとしても急冷する必要があるが、著者らの行った程度の少量の場合には、反応残渣を水中に投入して急冷した場合と冷い気流を送って空冷した場合とでは、ともに結果に影響を与えないことを予備実験で確めたので、以下の実験では扇風機で風を送って自然冷却を行った。なお使用したカルシウムシアナミドの量は各実験とも 0.3 g で、食塩の量は(2・1・2)式により計算した量を基準とし、これに対する比で示した。その結果を示すと表 2・1・1 のとおりである。

表 2・1・1 食塩使用量の影響

NaCl 配合量 (g)	反応温度 (°C)	NaCN 収 率 (%)	CaCN ₂ 残 存 量 (%)	分解した CaCN ₂ に対する NaCN 収 率 (%)
0.1	850	—	—	—
	900	2.75	39.46	4.55
	950	5.16	37.99	8.32
	1000	13.76	66.94	41.64
	1050	32.63	16.10	58.50
	1100	11.70	10.26	10.04
	1150	1.00	6.40	0.74
0.5	850	16.17	33.36	24.26
	900	32.35	25.42	43.35
	950	46.80	20.24	58.62
	1000	58.50	11.27	65.97
	1050	59.87	5.92	63.04
	1100	58.50	4.96	61.57
	1150	50.92	4.04	53.11
1.0	850	27.34	55.37	61.25
	900	43.19	39.77	76.38
	950	64.36	27.89	89.64
	1000	71.23	3.49	73.83
	1050	77.02	3.12	79.57
	1100	61.33	2.33	66.31
	1150	—	—	—
1.5	850	31.08	45.84	57.35
	900	49.73	28.66	69.74
	950	64.36	29.86	92.20
	1000	79.43	4.48	87.90
	1050	69.58	4.59	72.88
	1100	64.01	1.61	65.15

2.0	{	850	32.32	29.33	45.85
		900	50.96	33.74	76.93
		950	66.42	3.97	69.21
		1000	80.77	4.58	84.64
		1050	70.61	2.36	72.24
		1100	67.14	2.60	68.95
2.5	{	850	32.31	43.76	57.43
		900	51.58	31.38	75.17
		950	66.42	27.91	92.27
		1000	81.16	6.81	86.65
		1050	74.49	17.93	90.93
		1100	68.80	5.48	72.83
3.0	{	850	32.37	40.18	54.13
		900	51.46	21.04	65.17
		950	63.84	10.13	76.60
		1000	82.06	2.97	84.58
		1050	78.63	3.58	81.60
		1100	75.18	2.80	77.42

表 2・1・1 の結果より、食塩の量が計算量より多い場合には反応温度は1,000℃、少ない場合には 1,050℃ で最高のシアン化物の生成率を与えることを知った。しかも食塩の量を計算量以上用いても生成率には余り大きな影響を与えず、従って食塩は計算量の 1～1.5 倍を用いれば充分であることがわかる。

然し乍ら一方で反応生成物中のシアン化物の含有量を考慮すると、食塩を多量使用することは不利であるので、窒素利用率は多少犠牲にしてもなるべく少ない食塩を用いた方がよい。

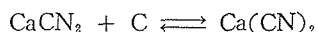
次に表 2・1・1 の結果より、(2・1・2) 式に従って食塩も反応にあずかるものとして、使用した食塩の量より生成する等のシアン化ナトリウムの理論量を求め、この値に対して求めた生成率を表 2・1・2 に示す。

表 2・1・2 食塩の量とシアン化ナトリウムの生成率

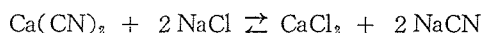
配合比 温度℃	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
850	—	32.34	27.34	31.08	32.32	32.31	32.37
900	27.53	64.99	43.19	49.73	50.96	51.58	51.46
950	51.59	93.49	64.36	64.36	66.42	66.42	68.84
1000	137.64	117.07	71.23	79.48	80.77	81.16	82.04
1050	327.06	119.74	77.02	69.58	70.61	74.49	78.63
1100	169.41	117.00	61.33	64.01	67.14	68.80	75.18
1150	68.79	101.90	—	—	—	—	72.27
1200	—	—	—	—	—	—	63.15
1250	—	—	—	—	—	—	39.37

表 2・1・2 の結果は、使用した食塩の量が (2・1・2) 式から計算される量より少ない場合には、シアン化ナトリウムの生成量が理論量よりも遙かに多くなっていることを示している。これはカルシウムシアナミドよりシアン化物を生成する反応は、表 2・1・2 の結果か

らだけで断定はできないが、次のように考えるのが妥当であると思われる。即ちまず最初にカルシウムシアナミドと炭素とよりシアン化カルシウムを生成する。即ち



ここに生成したシアン化カルシウムは次いで 過剰に存在する食塩と反応をしてシアン化ナトリウムに変化する。



結局反応全体としては前述の (2・1・2) 式になるものと考えられる。もしも融剤である食塩の量が少ない場合には、反応はシアン化カルシウムでとり、食塩は単に融剤として働くのみと推定される。

2・1・3・2 反応生物中のシアン化物含有量

前述のとおり、融剤として使用する食塩の量は少ない程反応生成物中のシアン化物の含有量は高いこと、並びに使用する食塩の量は (2・1・2) 式から求められる計算量より多く用いてもシアン化物の生成量は余り変わらないことが明らかとなったので、次に食塩の量を計算量の 1.5 倍以下とし、1,000℃ で反応を行った。その結果を示すと表 2・1・3 のとおりである。なおカルシウムシアナミドは 1g を使用した。

表 2・1・3 シアン化物含有量の比較

食塩使用量	反応時間 (分)	シアン化ナトリウム 含有率 (%)	残存カルシウム シアナミド(%)
0.1	30	15.62	48.96
0.3	20	36.96	14.16
0.5	20	42.80	6.67
0.7	20	38.92	4.15
1.0	30	26.70	2.65
1.5	30	21.34	1.94
2.0	30	16.00	1.13

表 2・1・3 の結果より食塩の使用量は計算量の 0.5 倍迄は、食塩の量に比例してシアン化ナトリウムの含有率が増加するが、0.5 倍をこすとかえって減少することがわかる。一方原料のカルシウムシアナミドの残存量より、分解した量を求めると食塩の量が計算量の 0.5 倍以上になっても余り変わらないことがわかる。これらの点より考えると融剤の食塩の使用量は、計算量の 0.5 倍が最適であることがわかる。

2・1・3・3 反応時間の影響

次に反応時間の影響をしらべた。反応時間が短かすぎるとシアン化物の生成量が減少することは明らかであり、また長すぎると一旦生成したシアン化物の熱分解等の影響が現われて生成量は減少するものと考えられる。しかも融剤の食塩も前述の如く反応にあずかるものとする、使用する食塩の量によって生成するシアン化物の形も異なり、従って熱分解の程度も異なってくるものと考えられるので、使用する食塩の量並びに反応時間をかえてこれらの影響をしらべた。その結果を表 2・1・4 に示す。

表 2・1・4 反 応 時 間 の 影 響

食塩の量 時間(分)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0
10	14.83	—	31.20	—	27.73	22.54	—
20	24.27	36.96	42.80	38.92	30.34	20.80	—
30	15.62	—	39.81	30.22	26.70	21.34	16.09
40	—	—	43.04	34.90	—	—	—
60	—	—	45.16	—	—	—	—
90	—	—	43.46	—	—	—	—
120	—	—	45.59	—	—	—	—

反応温度 1,000°C

表 2・1・4 の結果は反応残渣中のシアン化物の含有率を示したものである。表より明らかとなりシアン化物の含有率は、食塩の量が計算量の 1/2 の場合にもっとも高く、しかも 1,000°C に 2 時間加熱しても変化しないことを示している。この結果よりも食塩の使用量は計算量の 1/2 で充分であることがわかる。

2・1・4 結 言

以上本節ではカルシウムシアナミドよりシアン化物を製造する場合の食塩の効果について検討を行い、次の諸点を明らかにした。

(1) カルシウムシアナミドよりシアン化物を製造する場合、生成するシアン化物は融剤の食塩の量が計算量より多い場合はナトリウム塩、少ない場合はカルシウム塩と考えられる。

(2) 使用する食塩の量は反応式から計算される量の半量で充分である。

(3) 反応温度は 1,000～1,050°C、反応時間はカルシウムシアナミドと食塩との配合比によって多少異なるが 20 分以下で充分である。

(昭和29年4月日化第7年会講演発表)

2・2 カルシウムシアナミドと炭素との反応に及ぼす炭酸ナトリウムの効果

2・2・1 結 言

前節では食塩を融剤に使用してシアン化物を製造する場合の最適反応条件について述べた。即ち食塩を融剤に使用した場合には、カルシウムシアナミドと食塩との配合比によって最適反応温度は異なり、食塩の配合量が計算より多い場合には 1,000°C、少ない場合には 1,050°C で最高の収率を与えること等を明らかにした。

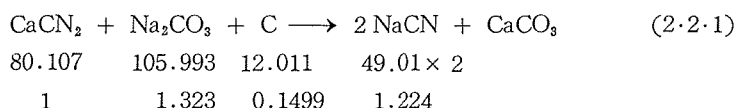
然るに生成するシアン化物の熱分解並びに操業等の見地からすると、勿論反応温度は低い程有利である。そこで融剤として炭酸ナトリウム、又は炭酸ナトリウムと食塩との混合物を使用して反応を行いその影響を検討した。

なお試料並びに実験法は前節と全く同様である。融剤の炭酸ナトリウムは、炭酸水素ナトリウムを 500°C に 30 分間加熱したものをを用いた。

2.2.2 実験結果と考察

2.2.2.1 加熱時間

カルシウムシアナミドと炭酸ナトリウムとの反応は (2.2.1) 式に従って進むものと考えられる。



(2.2.1) 式によるとカルシウムシアナミド 1 部に対し、炭酸ナトリウム 1.323 部、炭素 0.1499 部を混合して反応させると、1.224 部のシアン化ナトリウムが生成することになる。然るに (2.2.1) 式の反応を行わせる場合に、過剰の炭素を用いることは熔融を妨げ有害であると考えられるので、炭素の量を計算量とし、反応温度を 850℃ として最初に加熱時間の影響をしらべた。なお反応温度として 850℃ を選んだのは、(2.2.1) 式により副生する炭酸カルシウムの熱解離又は融剤の炭酸ナトリウムの熱分解で発生する二酸化炭素の悪影響を極力阻止して、シアン化ナトリウムの生成量を大きくするためである。その結果を表 2.2.1 に示す。なお使用したカルシウムシアナミドの純度は 95.63 %，1 回の反応に使用した量は 0.3000 g である。

表 2.2.1 加 熱 時 間 の 影 響

Na ₂ CO ₃ 配 合 量	加熱時間 (分)	NaCN 収率 (%)	CaCN ₂ 残存量 (%)	分解した CaCN ₂ に対する NaCN 収量 (%)
0.5	5	40.08	24.12	52.73
	10	50.74	22.77	65.60
	15	48.06	21.01	60.84
	20	32.12	21.01	40.57
	25	32.12	20.06	40.09
	30	21.36	18.63	26.20
1.0	5	48.04	16.71	57.67
	10	69.55	0	69.55
	15	43.31	0	43.31
	20	37.43	0	37.43
	25	40.08	0	40.08
	30	40.08	0	40.08

表 2.2.1 に示したとおり、炭酸ナトリウムの配合量を、(2.2.1) 式から求めた計算量およびその半量とした場合に、加熱時間は 10 分で最高の収率を与えている。

加熱時間が長くなるとシアン化ナトリウムの収率は低下する。これは融剤の炭酸ナトリウム並びに副生する炭酸カルシウムの熱分解で生成する二酸化炭素の影響、さらにシアン化ナトリウム自身の熱分解によるためと考えられる。

勿論加熱時間は各原料の配合比、熔融する混合物の量等によっても多少異なるものと考えられるが、従来の市販石灰窒素を用いての研究によれば、20 分⁹⁾ 又は 25～30 分¹⁰⁾ 加熱を行っているものが多い。然し表 2.2.1 に明らかなとおり、加熱時間が長くなると

シアン化ナトリウムの収率が減少すること並びに融剤の炭酸ナトリウムの量が(2・2・1)式に示した計算量になると、10分以上ではカルシウムシアナミドが完全に分解すること等から考えても、加熱時間は10分で充分であると思われる。

2・2・2・2 炭酸ナトリウムの配合量

前実験で加熱時間は10分で充分であることがわかったので、次に炭酸ナトリウムの配合量の影響をしらべた。その結果を表2・2・2に示す。

表 2・2・2 炭酸ナトリウムの配合量

Na ₂ CO ₃ 配 合 量	NaCN 収率(%)			CaCN ₂ 残量(%)	
	800°C	850°C	900°C	850°C	900°C
0.5	9.31	50.74	47.60	22.77	18.58
0.7	40.00	65.43	71.50	0	0
1.0	46.06	68.62	61.45	0	0
1.5	51.83	66.94	59.67	0	0
2.0	52.95	65.17	—	0	0
2.5	57.59	—	—	0	0
3.0	71.59	—	—	0	0

表2・2・2はシアン化ナトリウムの収率は炭酸ナトリウムの配合量と加熱温度によって影響されていることを示している。即ち加熱温度が800°Cの場合には炭酸ナトリウムの量が多い程シアン化ナトリウムの収率は高くなるが、850°Cになると計算量、さらに900°Cにあげると計算量の0.7倍で最高の収率を示す。勿論(2・2・1)式より、加熱温度が低い場合には融剤の量が多い程反応は容易に進み、シアン化ナトリウムの収率が改善されることは明らかであるが、加熱温度が高くなると副生する炭酸カルシウム並びに融剤の炭酸ナトリウムの熱解離が起り、前述の如く発生する二酸化炭素の悪影響が現われるものと考えられる。

然るにErlwein¹²⁾によると(2・2・1)式は可逆反応であるといわれている。従ってもしも可逆反応であるとする、反応を右の方向に進めるためには明らかに過剰の融剤を使用することが望ましい。又一方では過剰の融剤を使用すると溶融点を低下させることにもなる。然し他方では反応生成物中のシアン化ナトリウムの含有量或は二酸化炭素によるシアン化ナトリウム並びに原料のカルシウムシアナミドの分解等を考慮すると、融剤の量は少ない方が望ましいことは明らかである。従ってこれらの諸点を考え合わせると最適反応条件は、炭酸ナトリウムの配合量を(2・2・1)式で計算される量の0.7~1.0倍とし、850~900°Cに10分間反応させればよいことがわかる。

2・2・2・3 炭酸ナトリウム、食塩混合融剤の使用

前述のとおり炭酸ナトリウムを融剤として使用する場合、その使用量は(2・2・1)式で計算される量の0.7~1.0倍が適当で、これより多く用いるとシアン化ナトリウムの収率は低下する。そして、もしも低下の原因が炭酸ナトリウム並びに副生する炭酸カルシウムの熱解離によって発生する二酸化炭素によるものとする、炭酸ナトリウムの一部を食塩

で置換した混合融剤を使用すれば分解は防止できる筈である。一方融剤に食塩を使用した場合よりも炭酸ナトリウムを用いた場合の方が反応が低温で行われる利点があるので本実験を行った。なお融剤の使用量は(2・2・1)式による炭酸ナトリウムの計算量とし、その一部を食塩で置換した。その結果を表 2・2・3 に示す。

表 2・2・3 炭酸ナトリウム，食塩混合融剤の使用

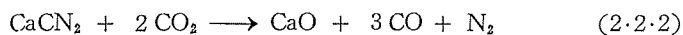
融 剤	NaCN 収率 (%)				CaCN ₂ 残 量 (%)			分解したCaCN ₂ に対 するNaCN 収 率(%)				
	NaCl:Na ₂ CO ₃	850℃	900℃	950℃	1000℃	850℃	900℃	950℃	850℃	900℃	950℃	1000℃
0 :100		68.62	61.45	46.65	21.92	0	0	0	68.60	61.43	46.65	21.92
5 : 95		54.68	46.65	57.68	37.70	0	0	0	54.86	46.64	57.62	38.40
10 : 90		57.64	43.86	54.88	51.66	0	0	0	57.62	43.86	54.86	51.66
20 : 80		58.10	52.10	63.12	57.53	0	0	0	58.10	52.10	63.12	57.53
30 : 70		52.09	43.86	65.00	62.83	1.91	1.43	0	53.07	44.49	65.00	62.88
40 : 60		49.48	46.65	65.91	60.04	16.71	5.25	0	59.26	49.15	65.91	60.04
50 : 50		43.80	43.86	68.56	62.83	22.63	22.45	2.86	56.66	56.52	70.59	63.11
60 : 40		41.19	43.85	65.92	62.98	32.24	30.57	2.86	60.71	63.22	67.74	63.11
70 : 30		38.41	43.85	63.12	65.77	43.23	30.57	5.97	67.41	63.22	67.07	65.84
80 : 20		27.38	51.66	63.12	66.80	54.91	32.43	11.22	60.65	78.23	71.03	66.86
90 : 10		24.98	41.89	68.56	68.56	61.61	54.18	12.89	64.24	89.68	78.69	68.60
100 : 0		21.93	35.59	65.92	71.23	61.12	60.18	15.76	57.03	89.42	78.08	71.33

表 2・2・3 に明らかなとおり炭酸ナトリウムを融剤として用いた場合には、加熱温度は低い程シアン化ナトリウムの収率は大きであるのに反し、食塩のみを用いた場合には加熱温度が高い程収率は大きとなっている。

前述のとおり(2・2・1)式で副生する炭酸カルシウムは、900°C で完全解離をしている。従って炭酸ナトリウムを融剤として使用した場合には、900°C 以下の温度で反応させるのが望ましく、この関係は表 2・2・3 に明らかに現われている。

900°C 以下の温度では、食塩に炭酸ナトリウムを添加して行くと、食塩単独の場合よりもシアン化ナトリウムの収率は増加するが、炭酸ナトリウム単独の場合には及ばない。900°C をこすと炭酸ナトリウム単独の場合よりも食塩が入ると収率は増加する。然るに Bucher 法でシアン化ナトリウムを製造する場合に、食塩と炭酸ナトリウムとの等量混合物を使用すると、収率が増加することが知られている。¹³⁾ この場合食塩はシアン化ナトリウムの分解を阻止するものと推定されているが、同様な考え方がこの場合にも適用できるものと考えられる。

二酸化炭素とカルシウムシアナミドとの反応については亀山¹⁴⁾の研究がある。亀山によれば 1,070°C 位迄は主として次式に従って反応が進むことが明らかに されている。



従って融剤に炭酸ナトリウム又は炭酸ナトリウムと食塩との混合物を用いる場合には、副生する炭酸カルシウムの熱解離をできるだけおさえて、(2・2・2)式によるカルシウムシアナミドの分解従って窒素利用率の低下を防止して反応させることが必要である。

2・2・3 結 言

以上本節ではカルシウムシアナミドと炭素との反応に及ぼす炭酸ナトリウムの効果について検討し、次の諸点を明らかにした。

(1) 炭酸ナトリウムを融剤に使用した場合、加熱時間は 10 分で充分で、加熱時間が長くなるとシアン化物の収率は低下する。

(2) 炭酸ナトリウムの使用量は、計算量の 0.7～1.0 倍で充分で、多量に使用すると二酸化炭素の悪影響が現われて有害である。

(3) 炭酸ナトリウムに食塩を混合した融剤を使用しても大きな利点はなく、むしろ炭酸ナトリウムのみを用いて低温で反応させた方が有利である。

(4) 炭酸ナトリウムは食塩よりも反応温度を低下させる効果が大きく、約 200℃ 低くなる。

(昭和30年10月日化支部連合山形地方大会講演発表)

2・3 カルシウムシアナミドと炭素との反応に及ぼす塩化カルシウムの効果

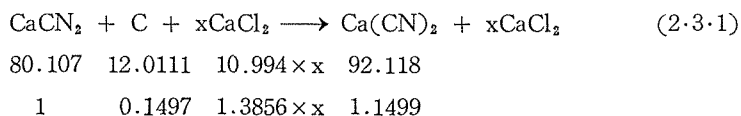
2・3・1 緒 言

カルシウムシアナミドよりシアン化物を製造する場合、融剤に食塩、炭酸ナトリウム等を使用した場合の効果については、2・1 及び 2・2 で述べたとおりであるが、生成するシアン化物がシアン化ナトリウムであるか、又はシアン化カルシウムであるかについてはなお十分に明らかにされていない。そこで次に融剤として塩化カルシウム並びに塩化カルシウムと食塩との混合物を用いてシアン化物の製造を行い、シアン化物生成の反応について検討をした。

2・3・2 実験結果と考察

2・3・2・1 加熱温度

融剤に塩化カルシウムを用いて、カルシウムシアナミドと炭素との反応を行わせる場合の反応は、次のように考えることが出来る。即ち



そこで炭素の量を (2・3・1) 式で示される計算量とし、塩化カルシウムの量をカルシウムシアナミドに対してモル比で 1 : 1 として、種々の温度で反応させた。その結果を表 2・3・1 に示した。なお反応時間は 10 分とした。

表 2・3・1 シアン化カルシウムの製造

CaCN ₂ 純度 97.32 % 0.5138 g			
砂糖炭 0.0749 g			
CaCl ₂ 0.6920 g			
反応温度 (°C)	Ca(CN) ₂ 生成率(%)	CaCN ₂ 残量(%)	分解した CaCN ₂ に対する Ca(CN) ₂ 生成率 (%)
850	12.04	51.88	25.03
900	21.35	30.76	30.88
950	31.22	11.30	35.23
1,000	28.79	8.96	31.71
1,050	17.20	5.10	18.33
1,100	8.36	2.65	8.59

表 2・3・1 より明らかなとおり、融剤に塩化カルシウムを使用した場合には、シアン化カルシウムの生成率は一般に極めて低く、一方未反応のカルシウムシアナミドの残量も極めて少ない。この理由はカルシウムシアナミドよりシアン化カルシウムを生成する反応は、塩化カルシウムの存在により略々完全に進行するが、生成するシアン化カルシウムが不安定であるため、生成すると同時に揮散又は分解を起し、生成率は小さな値を示すものと考えられる。

2・3・2 反応時間

前述のとおりシアン化カルシウムの生成率が低くなる原因が、シアン化カルシウムの揮散又は分解によるものとする、生成率を改善させるためには、高温に加熱する時間をなるべく短くする必要があると考えられるので、次にカルシウムシアナミドと塩化カルシウムとの配合比は前記のとおりとし、950°C で時間を変えて反応させた。その結果を表 2・3・2 に示した。

表 2・3・2 反 応 時 間

反応時間 (分)	Ca(CN) ₂ 生成率(%)	CaCN ₂ 残量(%)	分解した CaCN ₂ に対する Ca(CN) ₂ 生 成 率 (%)
5	29.70	28.86	41.76
10	31.22	11.30	35.23
15	31.04	14.71	36.39
20	19.02	5.83	20.23

表 2・3・2 に示したとおり、反応時間が長くなるとシアン化カルシウムの生成率は減少する傾向を示す。従って反応時間は 10 分で充分であることがわかる。

2・3・2・3 混合融剤の使用

表 2・3・1 及び表 2・3・2 の結果より明らかなとおり、融剤に塩化カルシウムを使用した場合にはシアン化カルシウムの生成率は一般に低い値を示す。これは明らかに生成するシ

シアン化カルシウムが不安定であることによるものと考えられるので、次に塩化カルシウムの一部を食塩で置換した混合融剤を用いて反応を行った。なお融剤の使用量は表2・3・1の場合と同様 0.6920 g とし、その一部を食塩で置換した。その結果を表2・3・3に示した。なお反応温度は 950 °C, 反応時間は 10 分とした。

表 2・3・3 混合融剤の使用

融	剤	Ca(CN) ₂	CaCN ₂	分解した CaCN ₂
		生成率(%)	残量(%)	に対する Ca(CN) ₂ 生成率 (%)
NaCl	CaCl ₂			
—	1	31.22	11.30	35.23
1	2	46.23	6.13	49.25
1	1	57.15	8.82	62.69
2	1	62.53	4.88	65.73
1	—	59.78	4.93	62.88

表2・3・3に明らかとなおり食塩の量が多くなると、シアン化カルシウムの生成率は増加していることがわかる。これは食塩がシアン化カルシウムと反応をして、復分解によりシアン化ナトリウムに変化するためと考えることができる。

2・3・3 結 言

以上カルシウムシアナミドと炭素との反応に及ぼす塩化カルシウムの効果について検討を行い、次の諸点を明らかにした。

(1) 融剤に塩化カルシウムを使用するとシアン化物の収率は一般に低い値を示す。然るに未反応のカルシウムシアナミドの量は僅少であることより考えて、シアン化物生成の反応は略々完全に進むが、生成するシアン化カルシウムが不安定であるために生成率は低い値を示すものと推定される。

(2) 塩化カルシウムに食塩を添加するとシアン化物の生成率は増加する。従って食塩を融剤に使用した場合は、食塩も反応にあずかり生成するシアン化物はシアン化ナトリウムであると考えられる。

3. 炭素の反応性

3・1 シアン化物生成反応に対する反応性

3・1・1 結 言

市販石灰窒素よりシアン化物を製造する場合の炭素質材料としては、従来の文献、特許に記載されているものは木炭、¹⁵⁾ カルシウムカーバイド、¹⁶⁾ 鋸屑¹⁷⁾ その他¹⁸⁾ で、一般には Freeman が指摘しているとおり、黒鉛は反応性が乏しく、黒鉛質以外の炭素を用いることが必要であると考えられて来た。然るに著者が砂糖炭、活性炭、コークス、市販石灰窒素中の遊離炭素(以下遊離炭素と記す)、木炭等を用いて、シアン化物の生成率より炭素の反応性を比較した結果では、炭素の種類による影響は殆ど認められなかったこと、並びに炭素の種類の差による反応性を比較した研究は見当らぬように思われるので、黒鉛

質、非晶形炭素等を用いてシアン化物生成の反応に及ぼす影響を検討した。

3.1.2 試料

使用した炭素を表 3.1.1 に示す。

表 3.1.1 試料炭素の種類

試料	灰分 (%)	備考
遊離炭素	13.41	黒鉛
黒鉛電極	0.43	
東京炭素工業	4.17	
砂糖炭	0.00	非晶形炭素
松煤	2.10	
活性炭	3.13	
コークス	9.47	
東京通信工業	4.87	
骨炭	67.38	
煤煙	23.50	ゴム用カーボン
油煙	0.16	
シーستカーボン#116	0.00	
三他カーボン#20	0.52	
ゴム用カーボン#100	0.43	
アジアブラックAS	1.01	

表中遊離炭素は市販石灰窒素をその3倍量の水で3回抽出した後、残渣を塩酸で中和し十分に水洗したもので、特に精製は行わなかった。又煤煙は本学石炭乾留炉の石炭投入口より発生する煙で、コールタールが燃焼して生じた炭素に現場の塵埃が混入したもの

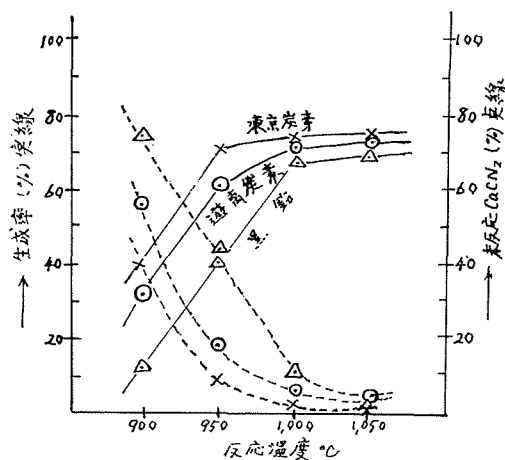


図 3.1.1 黒鉛質炭素

で、従って灰分は主として珪酸質のもので、一方骨炭の灰分は磷酸カルシウムが主なものである。

なお実験法は既述のとおりで、カルシウムシアナミド、食塩、炭素の配合比は1:1.45:0.15である。

3.1.3 実験結果と考察

3.1.3.1 黒鉛質炭素

黒鉛質炭素としては、表 3.1.1 に掲げたとおり棒状黒鉛、遊離炭素、東京炭素工業の3種を使用した。その結果を図 3.1.1 に示す。

図 3.1.1 に示したとおり黒鉛質の炭材を使用した場合には、反応温度が

950℃ 以下の比較的低温側ではシアン化物の生成量は少ないが、温度が上昇すると急激に増加し、1,000℃ をこすと略々一定となることがわかる。従ってこの結果から市販石灰窒素よりシアン化物を製造する場合には、特に炭材を添加する必要はなく、単に融剤を加えて反応させれば充分であることがわかる。

今一例として市販石灰窒素に融剤のみを加えて反応させた山下らの結果を表 3・1・2 に示す。

表 3・1・2 市販石灰窒素よりシアン化物の製造

溶融温度 (°C)	溶融時間 (分)	シアン化物の収率 (%)	CaCN ₂ 残存率 (%)
1,100	4	27.6	63.3
	7	65.8	17.9
	10	72.0	6.0
1,200	4	73.7	11.5
	7	80.0	3.9
	10	79.7	3.9
1,300	4	83.8	3.4
	7	80.6	2.8
	10	70.4	2.9

表 3・1・2 に示したとおり、市販石灰窒素の場合には特に炭材を添加する必要のないことがわかる。なお使用した石灰窒素はシアナミド態窒素 18.9 % のもので、配合比は石灰窒素 10、食塩 5 である。従来より遊離炭素は黒鉛質のものであることが認められているが、シアン化物生成の反応に対しては、普通黒鉛よりも反応性にとんでいることがわかる。

3・1・3・2 繊維素質物質を出発物とする炭素の使用

この種の炭素は微細な結晶よりなることが知られている。従ってシアン化物生成の反応に際して、融液中で結晶の集合が崩壊し微粒子となって分散すれば、シアン化物の生成率は増加するものと考えられるので、次に松煤、活性炭及び砂糖炭を用いて反応を行った。その結果を図 3・1・2 に示す。

図 3・1・2 の結果を、黒鉛を用いた図 3・1・1 の結果と比較すると、反応温度 1,000℃ 以下ではシアン化物の生成率はまさるが、1,000℃ をこすとむしろ黒鉛を用いた場合の方が多くなっ

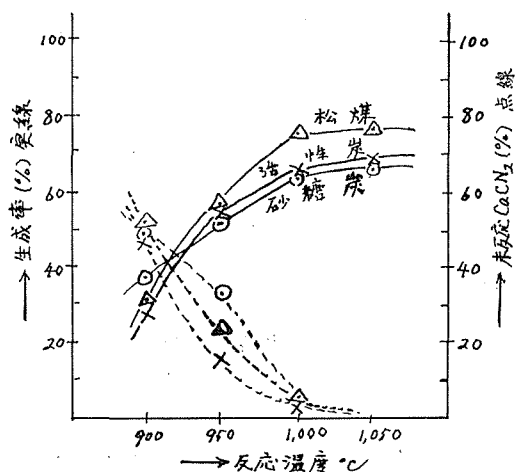


図 3・1・2 繊維素質を原料とする炭素

ていることがわかる。この場合にもシアン化物の生成率は 1,000℃ 以上では略々一定となる傾向を示す。

3.1.3.3 環状化合物を出発物とする炭素の活用

石炭又はタールを出発物とするコークス，煤煙を用いた場合の結果を図 3.1.3 に示す。なお骨炭はこの部に属するものではないが，表 3.1.1 に示したとおり煤煙とともに灰分の多い炭材であったので比較のためにこの部に入れた。

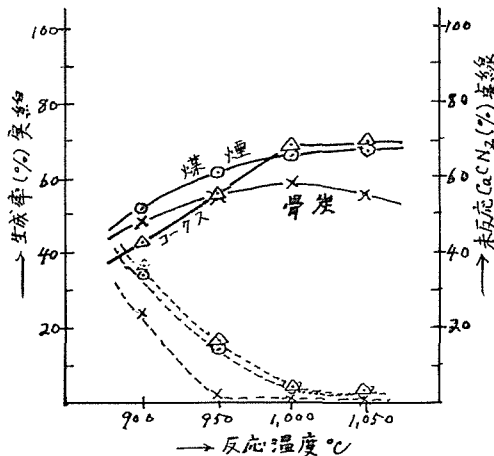


図 3.1.3 環状化合物を原料とする炭素

図 3.1.3 より煤煙，コークス等の炭材は他の炭材に比し，比較的に反応温度によるシアン化物生成率の変化は緩慢であることがわかる。なお骨炭を用いた場合には 950 °C でカルシウムシアナミドは殆ど分解され，一方シアン化物の生成率は 1,000 °C をこすと低くなる傾向を示すが，これは灰分の還元消費されるためと考えられる。

3.1.3.4 ゴム用炭素の使用

次にゴム用炭素を用いて同様に反応を行った。なお使用したゴム用炭素は何れも Furnace Carbon である。

その結果を図 3.1.4 に示す。

図 3.1.4 よりゴム用炭素は，他の種類の炭素にくらべもっとも反応性にとみ，比較的に収率よくシアン化物を生成することがわかる。

3.1.4 結 言

以上各種炭素のシアン化物生成反応に対する反応性について検討を行った。何れの炭材の場合にも 1,000 °C 迄は生成率は増加するが，1,000 °C をこすと略々一定となる。最適反応温度は使用する融剤の量によって多少の差はあるが，何れの場合にも 1,000 °C で充分である。又シアン化物生成反応に対する反応性は，ゴム用炭素がもっともすぐれ，市販石灰窒素中の遊離炭素がこれに次ぎ，砂糖炭はもっとも劣る。更らに市販石灰窒素よりシアン化物を製造する場合には炭材を添加する必要のないこと等を明らかにした。

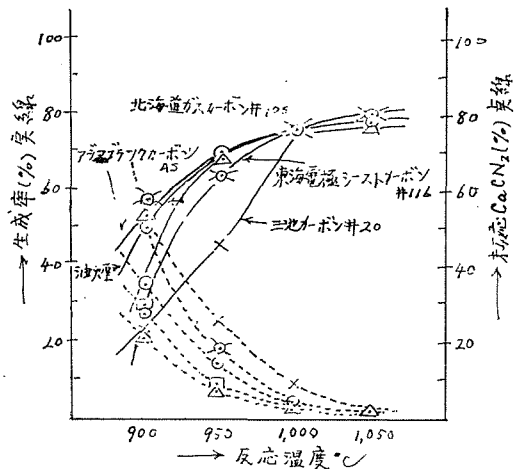


図 3.1.4 ゴム用炭素

3.2 炭素の湿式酸化

3.2.1 結 言

3.1 では各種の炭素のシアン化物生成の反応に対する反応性を比較し，反応温度が

1,000℃をこすと炭素の種類の違いは認められぬこと、並びに市販石灰窒素中の遊離炭素は他の黒鉛質のものよりも反応性の大きいことを明らかにした。

本節では各種炭素の湿式酸化に対する挙動を比較し、3・1で述べたシアン化物生成の反応に対する反応性との関連について検討した。

3・2・2 実験法

炭素の湿式酸化法については 1) Brodie法¹⁹⁾、2) Staudimaier 法²⁰⁾ 及び 3) Riley 法²¹⁾ 等がある。これら諸法の概要を記すと下記のとおりである。

1) Brodie 法

試料（黒鉛）

Graphite 0.5g

発煙硝酸 (sp.g 1.15) 10 ml

塩素酸カリ粉末 4g

60℃ 10～12 hr

2) Thiele's Staudimaier 法

H_2SO_4 , HNO_3 , $KClO_3$

3) Riley 法

H_3PO_4 d. 1.75 100 ml

$K_2Cr_2O_7$ 20 g 7 ml

試料 0.03～0.05 g

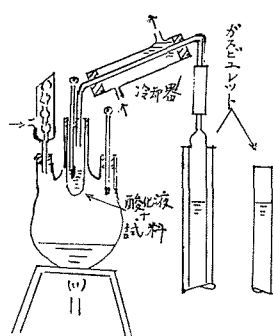


図 3・2・1 湿式酸化装置

これら諸法のうち Riley 法がもっとも適当であると思われるので、著者らは Riley 法によって酸化を行った。使用した装置の概要を図 3・2・1 に示す。

試料 0.03～0.05g を精秤し、予め反応温度に加熱してある前記組成の酸化液 7 ml 中に投入し、発生する二酸化炭素の容積を一定時間毎にガスビュレットで測定した。なお反応温度は 70, 75, 95℃ とした。

3・2・3 実験結果と考察

3・2・3・1 各種炭素の湿式酸化

酸化度の測定にあたって、炭素の種類によっては 50～100℃ に長時間加熱する必要がある、従って反応途上で酸化能が変化することがあるとも考えられるので、最初に 95℃ に加熱した酸化液から一定時間毎に一定量を取り出し、水で希釈した後沃度カリを加え遊離する沃度をチオ硫酸ナトリウムで滴定して酸化能を調べたが、8 時間加熱しても酸化能には全く変化のないことを確認した。

次に表 3・1・1 に記した各種の試料を用い 98℃ で湿式酸化を行った。その結果を示すと図 3・2・2 のとおりである。図中酸化率は (3・2・1) 式で計算したものである。

$$\text{酸化率} = \frac{\text{各反応時間に発生した二酸化炭素の容積(STP)}}{\text{試料が完全に酸化された場合に発生すべき二酸化炭素の容積}} \times 100$$

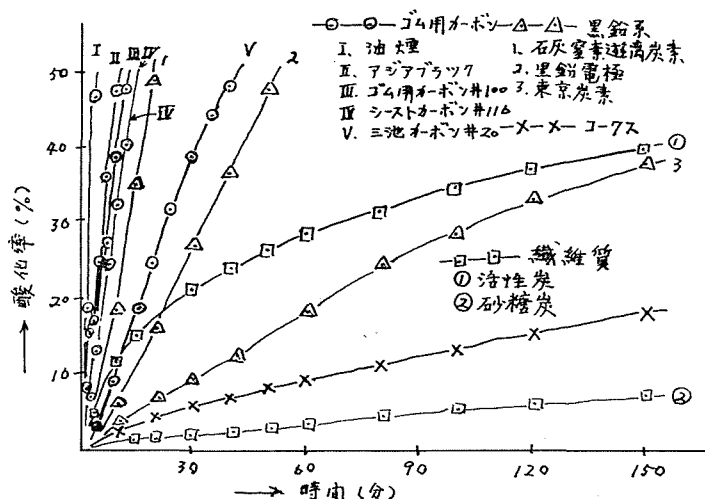


図 3-2-2 各種炭素の酸化速度

図 3-2-2 に示したとおり、酸化速度は炭素の種類によって著しく変化していることがわかる。即ちカーボンブラック類は酸化液に対して殆ど同じ程度の反応性を示し、極めて酸化されやすく、黒鉛質の炭素がこれに次ぎ、砂糖炭類はもっとも酸化速度が小さく、酸化液に対して抵抗性の大きいことを示している。この様にカーボンブラック類と砂糖炭類とが湿式酸化に対して特異な挙動を示すのは、これらの炭素間の内部構造に大きな差異があることを示すもので、これに対しては種々の説が提出されている。

さて H. L. Riley²²⁾ 及びその共同研究者は各種の炭素について湿式酸化を行い、酸化速度と燃焼性との間には逆の関係のあることを見出した。更らに Riley らは酸化液中における炭素の反応性は、主として炭素の Inter Layer Surface 又は Layer Plane 間の水素原子の Bonding に対する Accessibility によって変るものと仮定し、さらに酸化の速度は漸次黒鉛化してゆくとき早くなることを見出した。

一方赤松ら²¹⁾ はカーボンブラック、活性炭、ピッチコークス、黒鉛の様な各種の炭素の湿式酸化を行い、これらの炭素の中ではカーボンブラックがもっとも早く酸化され、木炭、ピッチコークスはもっとも反応性が乏しく、この差異は結晶の集合様式が異なるためであると説明している。更らに田丸²³⁾ は酸化の各段階毎に X 線解析を行いこの証明を行った。

従来より市販石灰窒素中の遊離炭素は黒鉛質のものであるといわれて来たが、本実験結果からも黒鉛質のものであることがわかる。しかも他の黒鉛質、ゴム用カーボンと同様に酸化されやすく、酸化液中によく分散すること等から考えて、赤松らが黒鉛並びにカーボンブラックが酸化され易い理由として提出した説が、この場合にも適用できるものと考えられる。即ち遊離炭素は酸化液にあらうと酸素原子が結晶の層平面の間に浸入するために Graphitic oxide を生成して膨潤し、その結果ミセルの集合が崩潰して溶液中に分散し、酸化の速度が早くなるものとするのが妥当であるように思われる。

3-2-3-2 温度と酸化速度

さて酸化速度は温度によって変化すると考えられるので、次に反応速度に及ぼす温度の影響をしらべた。その結果を図 3・2・3～4 に示す。

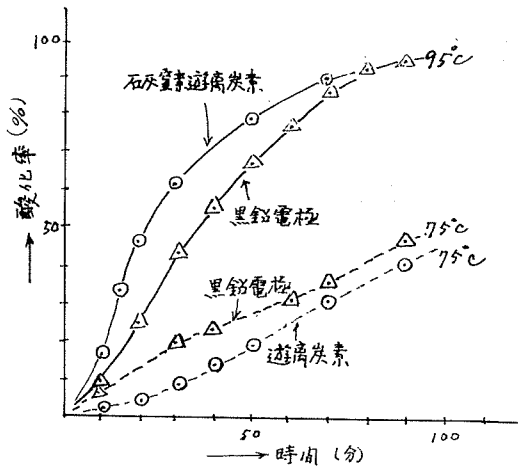


図 3・2・3 温度と酸化率

図 3・2・3 は市販石灰窒素中の遊離炭素及び黒鉛の、又 図 3・2・4 はシーストカーボン、三池カーボン、砂糖炭の酸化率に及ぼす温度の影響をしらべたものである。

さて湿式酸化反応が一次反応であると仮定し、図 3・2・3、図 3・2・4 の結果より、(3・2・2) 式を用いて反応速度恒数を求めると表 3・2・1 に示すような値が得られる。

$$k = (2.303/t) \log [a/(a - x)] \quad (3.2.2)$$

但し

a : 初濃度
t : 時間 (分)
x : 時間 t における酸化率 (%)

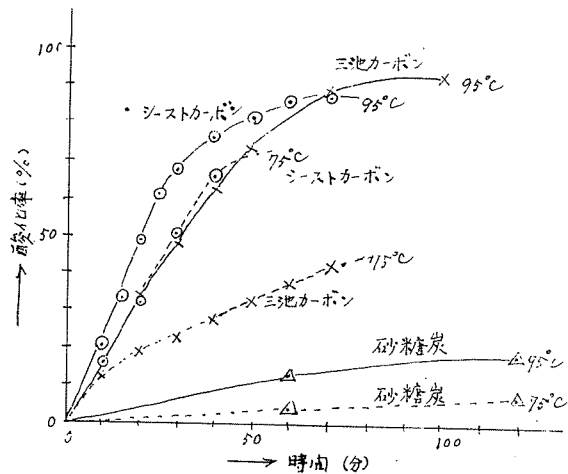


図 3・2・4 温度と酸化率

表 3・2・1 各種炭素の反応速度恒数

温 度	遊離炭素	黒鉛電極	砂糖炭	シースト カーボン	三 池 カーボン
75°C	0.00204	0.00641	0.0356	0.0198	0.00494
95°C	0.00963	0.0252	0.119	0.0918	0.0244

さらに温度の逆数と反応速度の対数との関係を、各酸化率毎に半対数目盛に図示すると、図 3・2・5～6 が得られる。

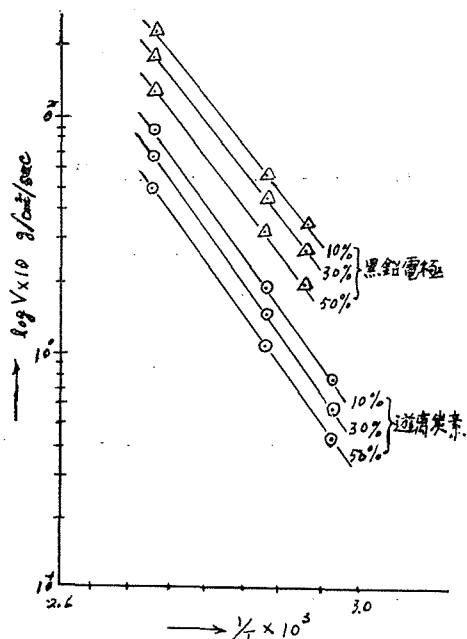


図 3・2・5 反応速度と温度
(黒鉛)

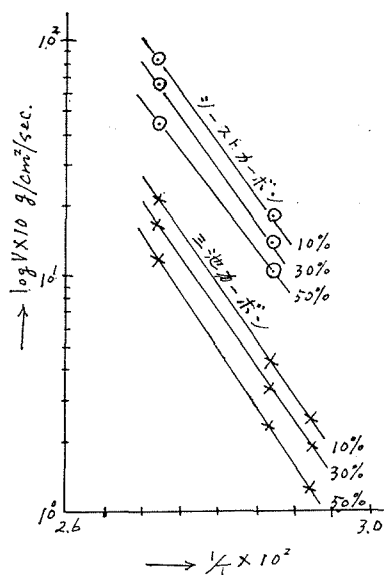


図 3・2・6 反応速度と温度
(ゴム用カーボン)

図 3・2・5～6 に示したとおり、反応速度と温度の逆数とは直線関係を示すので、予期したとおり炭素の湿式酸化反応は一分子反応であることがわかる。従って (3・2・3) 式により活性化エネルギーを求めることができる。

$$\log k_2/k_1 = E/2.303R \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3.2.3)$$

但し E：活性化エネルギー

R：気体恒数

このようにして求めた活性化エネルギー (E) の値を表 3・2・2 に示す。

表 3・2・2 活性化エネルギー

試料	遊離炭素	黒鉛電極	砂糖炭	シースト カーボン	三池 カーボン
E(kcal/mol)	17.2	17.4	15.3	19.5	20.3
田丸		16.7～18.5		カーボンブラック 19～21	

表 3・2・2 より、黒鉛並びに市販石灰窒素中の遊離炭素のように、結晶形炭素の場合には活性化エネルギーの値は 17.0~18.0 kcal/mol で、一方三池カーボンの様な非晶形炭素の場合には 20 kcal/mol であることがわかる。田丸は湿式酸化反応の活性化エネルギーの値で炭素を分類できることを報告しているが、著者らが得た市販石灰窒素中の遊離炭素の活性化エネルギーの値は、田丸が得た黒鉛系の炭素の値とよく一致しており、従って市販石灰窒素中の遊離炭素は黒鉛質のものであることがわかる。

3.3 結 言

以上本節では各種炭素の湿式酸化反応に対する挙動について検討を行い、次の諸点を明らかにした。

(1) 湿式酸化反応に対する反応性はゴム用カーボンが最もすぐれ、市販石灰窒素中の遊離炭素、黒鉛これに次ぎ、砂糖炭は最も抵抗性のあることを示す。

(2) 湿式酸化反応は一次反応で、アルレニウスの式より求めた活性化エネルギーの値は田丸の得た値とよく一致し、市販石灰窒素中の遊離炭素は黒鉛系のものであると考えられる。

(3) シアン化物生成反応に対する反応性と湿式酸化反応に対する反応性とに相関性があると考えられる。

(昭和31年11月、電気化学会秋季大講演会講演発表)

終りに臨み本研究に御指導を賜った恩師東京工大杉野喜一郎教授、研究費の御援助を頂いた日本カーバイド工業株式会社に厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 例えば O. D. Herault, *Journ. four. elec.* **38** 268 (1929); A. Perret, A.H. Krawczynski, *Helv. chim. Acta* **15** 1009 (1932); W. F. Postniko, I.T. Kinin, N. A. Jeremejewa, *J. Chem. Ind.* **12** 795 (1935); 永井, 山口, 工化 **43** 534, 797, (昭15)
- 2) H. Frank, H. Heimami, *Z. Angew. Chem.* **44** 372 (1931)
- 3) V. A. Shushunov, A. M. Pavlov, *Zhur Priklad Khim.* **28** 98 (1955)
- 4) 亀山, 工化 **23** 1183 (大正9年)
- 5) 井上, 金治, 工化 **56** 524 (昭28)
- 6) Emich, *Monatshefte f. Chem.* **10** 326
- 7) H. A. Walter, *U.S.* 2,633, 687 Mar. 24 (1958)
- 8) 佐藤, 佐藤(仁), 藤沢, 電化 **22** 370 (昭和29)
- 9) I. Dodonov, *Ann. Inst. Agron Saratov (Russ.)* **1** 1 (1921); C.A. **19** 1180
- 10) A. E. Kretov, *J. Chem. Ind. (Russia)* **2** 350, 482 (1925); C. A. **20** 3334
- 11) 亀山, 井上, 工化 **44** 825 (昭16)
- 12) Erlwein, G., *C. A.* **20** 3334
- 13) N. N. Stasevich., *Zhur Priklad Khim.* **4** 237 (1931); C. A. **26** 562
- 14) 亀山, 東工紀 **10** 209

- 15) 北脇, 草野, 工化 **20** 229 (大正 6 年)
- 16) H. Freeman, *U. S.* 1,279, 900 sept. 3.
- 17) Sōji Teranishi, *Japan* 95, 341 Apr. 8 (1931)
- 18) H. Freeman, *Can.* 173, 097 Nov. 14 (1914)
- 19) O. W. Störey, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **53** (*Preprint*) 101 (1928) ;
岡田他 材料試験 **2** 426 (1953) : **3** 322 (1954)
- 20) W. A. Selvig, W. C. Ratiff, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 37 (*Preprint*)
- 21) H. E. Blayden, H. L. Riley, *J. Soc. Chem. Ind* **54** 159T (1935) ; *Trans. Faraday Soc.* **34** 1011 (1938) ; H. Akamatsu, H. Takahashi, K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **24** 27 (1950)
- 22) H. L. Rilcy, *J. Soc. Chem. Ind.* (1948) 569 ; A. L. Balfom, H. E. Blaydem, H. L. Riley, *Trans. Faraday Soc.* **57** 1 (1938) ; H. L. Balfom, H. L. Riley, *J. Chsm. Soc.* (1935) 1723
- 23) K. Tamaru, *Bull. Faculty Eng. Yokohama Nat. Univ.* **3** 59 (1954)

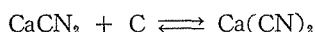
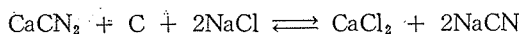
Studies on the Preparations of Pure Calcium Cyanamide and Cyanide from Calcium Cyanamide

Makoto Sato, Tadashi Fujisawa
and Jin Sato

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Cyanides are produced from cyanamides by fusion of mixtures of cyanamide, carbonaceous materials and flux in a furnace and chilling the melt.

The reaction is given as



About this reaction many studies were performed using commercial lime nitrogen in numerous countries, but the mechanism of the reaction had not been explained clearly. Then we entered into this study using pure calcium cyanamide.

In the present paper pure calcium cyanamide has been prepared and the formation of cyanide was studied.

The some results obtained are as follows.

- (1) Pure calcium cyanamide was prepared from dicyandiamide by heating of mixtures of dicyandiamide and calcium carbonate.
- (2) The formation of cyanide was favored by high temperature. It was found that calcium cyanide was changed into sodium cyanide under this condition.
- (3) The free carbon in commercial lime nitrogen was very active in the formation of cyanide, or at the wet oxidation process.
- (4) The free carbon in commercial lime nitrogen was presumed as graphite from the activation energy in the wet oxidation process.